

PERMANENT MAGNET HAVING EXCELLENT OXIDATION RESISTANCE CHARACTERISTIC

Publication number: JP60054406

Publication date: 1985-03-28

Inventor: TONAMI TSUNECHIKA; SAKURAI HIDEYA; SAGAWA MASATO; HAYAKAWA TETSUHARU

Applicant: SUMITOMO SPEC METALS

Classification:

- International: *H01F1/053; C23C18/31; H01F7/02; H01F41/02; H01F1/032; C23C18/31; H01F7/02; H01F41/02; (IPC1-7): H01F1/04*

- european: H01F41/02B2

Application number: JP19830162350 19830903

Priority number(s): JP19830162350 19830903

Report a data error here

Abstract of JP60054406

PURPOSE: To obtain high residual magnetic flux density, high coercive force and high oxidation resistance characteristic by covering the surface of permanent magnet mainly composed of rare earth materials, boron and iron having the main phase of tetragonal system with the oxidation resistant plating layer. **CONSTITUTION:** A permanent magnet is obtained by covering with the oxidation resistant plating layer the surface of permanent magnet mainly composed of R (R is at least a kind of rare earth elements including Y) of 8-30atm%, B of 2- 28atm% and Fe of 42-90atm% with the main phase of the tetragonal system. In this composition, if R is under 8 atm%, high magnetic characteristic, particularly high coercive force cannot be obtained, but if it exceeds 30atm%, residual magnetic flux density is lowered. When B is under 2 atm%, high coercive force cannot be obtained but if it exceeds 28atm%, residual magnetic flux density is lowered. Moreover, when Fe is under 42atm%, residual magnetic flux density is lowered but it exceeds 90atm%, high coercive force cannot be obtained. It is inevitable for manufacturing baked magnet having excellent magnetic characteristic that the crystal phase has the main phase of tetragonal system.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-54406

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月28日

H 01 F 1/04

7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性のすぐれた永久磁石

⑯ 特 願 昭58-162350

⑰ 出 願 昭58(1983)9月3日

⑱ 発 明 者 戸 波 経 親 吹田市南吹田2-19-1 住友特殊金属株式会社吹田製作所内

⑲ 発 明 者 桜 井 秀 也 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 発 明 者 佐 川 真 人 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 発 明 者 早 川 徹 治 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑳ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

㉑ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸化性のすぐれた永久磁石

2. 特許請求の範囲

1 R (但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 8原子%~30原子%、B 2原子%~28原子%、Fe 42原子%~90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に耐酸化めっき層を被覆してなることを特徴する永久磁石。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、R (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、B、Feを主成分とする永久磁石に係り、永久磁石の耐酸化性を改善した希土類・ボロン・鉄系永久磁石に関する。

永久磁石材料は、一般家庭の各種電気製品から、大型コンピュータの周辺端末機器まで、幅広い分野で使用される極めて重要な電気・電子材料の一つである。近年の電気・電子機器の小形化、高効率化の要求にともない、永久磁石材料は益々高性能化が求められるようになった。

能化が求められるようになった。

現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。近年のコバルトの原料事情の不安定化に伴ない、コバルトを20~30wt%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石はコバルトを50~60wt%も含むうえ、希土類磁石中にあまり含まれていないSmを使用するため大変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で付加価値の高い磁気回路に多用されるようになった。

そこで、本発明者は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてFe-B-R系 (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 永久磁石を提案した (特願昭57-145072号)。この永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Feを主成分として25MG0e以上の極めて高いエネルギー積を示すすぐ

れた永久磁石である。

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、空気中で酸化し次第に安定な酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

この発明は、希土類・ボロン・鉄を主成分とする新規な永久磁石の耐酸化性を改善した希土類・ボロン・鉄を主成分とする永久磁石を目的としている。

すなわち、この発明は、R（但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種） 8原子%～30原子%、B 2原子%～28原子%、Fe 42原子%～90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に耐酸化めっき層を被覆してなることを特徴する永久磁石である。

この発明は、本系永久磁石表面に生成する酸化

物を抑制するため、該表面に強固かつ安定な耐酸化めっき層を形成するものである。

したがって、この発明の永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を主に用い、Fe、B、Rを主成分とすることにより、25MG0e以上の極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保持力を有し、かつ高い耐酸化性を有する、すぐれた永久磁石を安価に得ることができる。

また、この発明の永久磁石用合金は、粒径が1～100 μ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とするもので、体積比で1%～50%の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする。

以下に、この発明による永久磁石の組成限定理由を説明する。

この発明の永久磁石に用いる希土類元素Rは、イットリウム（Y）を包含し軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素であり、これらのうち少なくとも1種、好ましくはNd、Pr等の軽希土

- 3 -

類を主体として、あるいはNd、Pr等との混合物を用いる。すなわち、Rとしては、ネオジウム（Nd）、プラセオジウム（Pr）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ユウロピウム（Eu）、サマリウム（Sm）、カドリニウム（Gd）、プロメチウム（Pm）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、イットリウム（Y）が包含される。

又、通例Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタル、ジウム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができ、Sm、Y、La、Ce、Gd等は他のR、特にNd、Pr等との混合物として用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

- 4 -

R（Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種）は、新規な上記系永久磁石における、必須元素であって、8原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、8原子%～30原子%の範囲とする。

Bは、新規な上記系永久磁石における、必須元素であって、2原子%未満では、菱面体組織となり、高い保磁力（iHc）は得られず、28原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、2原子%～28原子%の範囲とする。

Feは、新規な上記系永久磁石において、必須元素であり、42原子%未満では残留磁束密度（Br）が低下し、90原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは42原子%～90原子

%の含有とする。

また、この発明による永久磁石用合金において、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの50%を超えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。

また、この発明による永久磁石は、R、B、Feの他、工業的生産上不可避的不純物の存在を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%のP、2.5原子%以下のS、3.5%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、R-B-Fe系永久磁石に対してその保磁力等を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加する。しかし、保磁力改善のための添加に伴ない残留磁束密度(B_r)の低下を招来するので、従来のハードフェライト磁石の残留磁束密度と同等以上となる範囲での添加が望ましい。

- 7 -

の厚みの、Ni、Cu、Zn等の耐酸化性を有する金属または合金のめっき、あるいはこれらの複合めっきであればよく、めっき処理方法としては、無電解めっきまたは電解めっき、あるいは前記めっきの併用による方法でもよい。また、この発明における耐酸化性めっき層は、本永久磁石合金の磁気特性には何等の影響を与えない。

また、耐酸化性めっき層の厚みは、25 μ mを超える厚みでは、めっき膜の強度が劣化するとともに、製品の寸法精度を得ることが困難になり、かつ、めっき処理時間に長時間を要し、コスト的にも好ましくないため、めっき層厚みは25 μ m以下とする必要がある。

例えば、Cu下地、Niめっき、あるいはNi無電解めっき下地、Ni電解めっき等の複合めっきの場合は、5 μ m～15 μ m厚み、Niめっき及びCuめっきの場合は5 μ m～15 μ m厚み、Znめっきの場合は5 μ m～15 μ m厚みのめっき層のとき、耐酸化性はもちろん、強度及びコスト面からも最も好ましい。

また、この発明の永久磁石は、磁場中プレス成

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、35原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、

5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比%以下の含有させることにより、永久磁石の高保磁力化が可能になる。

結晶相は主相が正方晶であることが、微細で均一な合金粉末より、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石用合金は、粒径が1～100 μ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%～50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とする。

この発明における耐酸化性めっき層は25 μ m以下

- 8 -

型することにより磁氣的異方性磁石が得られ、また、無磁界中でプレス成型することにより、磁氣的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久磁石は、保磁力 $H_c \geq 1 \text{ KOe}$ 、残留磁束密度 $B_r > 4 \text{ KG}$ を示し、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ はハードフェライトと同等以上となり、最も好ましい組成範囲では、 $(BH)_{\max} \geq 10 \text{ MGOe}$ を示し、最大値は25MGOe以上に達する。

また、この発明永久磁石用合金粉末のRの主成分がその50%以上を軽希土類金属が占める場合で、R 12原子%～20原子%、B 4原子%～24原子%、Fe 65原子%～82原子%、を主成分とするとき、焼結磁石の場合最もすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、 $(BH)_{\max}$ はその最大値が33MGOe以上に達する。

以下に、この発明による実施例を示しその効果を明らかにする。

実施例 1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B 19.4

%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNdを使用し、これらを真鍮波溶解し、その後水冷銅鋳型に鋳造した。

その後インゴットを、スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次にボールミルにより3時間粉碎し、粒度3~10 μ mの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、10K Oeの磁界中で配向し、1.5 t/cm²の圧力で成形した。

得られた成形体を、1100℃、1時間、Ar中の条件で焼結し、その後放冷し、さらにAr中で600℃、2時間の時効処理を施して、この発明による永久磁石を作製した。

このときの成分組成は、15Nd-8B-77Feであった。

得られた永久磁石から15mm×10mm×6mm寸法に試験片を切り出し、第1表に示すめっき条件で各試験片にめっき処理し、めっき後の各試料の磁気特性、耐酸化性、接着強度を測定した。結果は第2表に示す。

- 1 1 -

は前記空隙部は0となり、磁気回路の出力低下、さらには作動困難を来すが、この発明による永久磁石は、耐酸化性にすぐれており、磁気回路等に組込んだ場合に出力特性の安定化及び信頼性の向上にきわめて有効なことが分かる。

以下余白

耐酸化性は、上記試験片を60℃の温度、90%の湿度の雰囲気中3日間放置した場合の、試験片の酸化増量、酸化膜厚をもって評価した。なお、酸化膜厚みは酸化膜の最大厚みで表わしてある。

また、接着強度は、めっき処理後の上記試験片を、保持板にアラルダイトAW-106(商品名)なる接着剤で接着した後、試験片にアムスラー試験機により剪断力を加えて、単位面積当りの接着強度を測定した。

なお、第3表に比較のため、本発明の実施例と同一成分の無めっき試料を酸化試験として、上記と同一の60℃、湿度90%の雰囲気中に、1日間、2日間、3日間放置した場合の各試料の酸化増量及び酸化膜厚みで評価してある。

第2表、第3表より明らかなように、無めっき試料は短期間の酸化試験で、磁石合金の表面に酸化被膜が生成し、時間の経過とともに酸化は内部に進行して磁気特性が劣化しており、また、磁気回路に組込まれた磁石の酸化に伴う酸化被膜の増大は、磁気回路の空隙を益々狭くし、最終的に

- 1 2 -

第1表

試料	めっき方法	めっき浴	電流密度 A/dm ²	液温度	処理時間 分	めっき厚 μ m
1-1	Cu下地 Niめっき	下地Cu肯化浴	1	室温	1	1
		Niワット浴	2	50℃	4	5
1-2	Cu下地 Niめっき	下地Cu肯化浴	1	室温	1	1
		Niワット浴	2	50℃	7	9
1-3	Cu下地 Niめっき	下地Cu肯化浴	1	室温	1	1
		Niワット浴	2	50℃	10	12
2-1	Niめっき	ワット浴	2	50℃	6	7
2-2	Niめっき	ワット浴	2	50℃	8	10
2-3	Niめっき	ワット浴	2	50℃	12	14
3-1	Cuめっき	肯化浴	1	室温	10	6
3-2	Cuめっき	肯化浴	1	室温	13	8
3-3	Cuめっき	肯化浴	1	室温	20	12
4-1	Znめっき	肯化浴	3	30℃	8	12
4-2	Znめっき	肯化浴	3	30℃	10	16
4-3	Znめっき	肯化浴	3	30℃	11	18

以下余白

第2表

	試料	磁気特性			酸化増量 mg/cm ²	酸化被膜 μm	接着強度 kg/cm ²
		Br KG	i Hc KOe	(BH) max MG0e			
比較	無処理	12.3	11.2	34.0			
本発明	1-1	12.3	11.4	34.0	0	0	125
	1-2	12.2	11.6	34.2	0	0	110
	1-3	12.3	11.1	33.6	0	0	95
	2-1	12.4	11.0	34.5	0	0	128
	2-2	12.2	11.2	33.7	0	0	120
	2-3	12.3	11.0	33.5	0	0	132
	3-1	12.2	11.0	33.4	0.1	< 1	87
	3-2	12.3	11.4	34.0	0	0	85
	3-3	12.2	11.3	33.8	0.1	0.5	83
	4-1	12.2	11.4	33.9	0.1	< 1	85
	4-2	12.2	11.2	33.7	0	0	90
	4-3	12.3	11.1	33.6	0.1	0.5	90

第3表

	酸化試験	酸化増量	酸化膜厚
		mg/cm ²	μm
比較例	1時間保持	1.6	7
	2時間保持	2.8	12
	3時間保持	3.8	15